



TITLE:

伝導性低次元物質に添加された電子受容体のメスバウアー分光による研究(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

北尾, 真司

CITATION:

北尾, 真司. 伝導性低次元物質に添加された電子受容体のメスバウアー分光による研究. 京都大学, 1997, 博士(理学)

ISSUE DATE:

1997-03-24

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/202429>

RIGHT:

| | |
|-------------|---------------------------------------|
| 氏 名 | きた お しん じ 北 尾 真 司 |
| 学位(専攻分野) | 博 士 (理 学) |
| 学 位 記 番 号 | 理 博 第 1795 号 |
| 学位授与の日付 | 平 成 9 年 3 月 24 日 |
| 学位授与の要件 | 学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当 |
| 研究科・専攻 | 理 学 研 究 科 物 理 学 第 二 専 攻 |
| 学 位 論 文 題 目 | 伝導性低次元物質に添加された電子受容体のメスバウアー分光 による研究 |

論文調査委員 (主 査)
教 授 前 田 豊 教 授 政 池 明 教 授 川 瀬 洋 一

論 文 内 容 の 要 旨

低次元，すなわち一次元的または二次元的構造の化合物の中には，伝導性を持つものが知られており，金属など三次元導体にはない特異な物性を示す。このような伝導性低次元物質では，低次元性を持つ π 電子系などを舞台にしており，電子受容体や電子供与体の添加（ドーピング）により電荷を移動することによって電気伝導性が著しく上昇するなどの物性の変化を生じるものがある。その変化は，添加された物質（ドーパント）の種類や量によって大きく異なっており，このような伝導性低次元物質のドーピングによる物性の変化を理解する上で，ドーパントについての知見は重要である。

申請者は，伝導性低次元物質の中でも導電性高分子としてポリチオフェン及びその置換体，また平面状配位子金属錯体であるフルオロアルミニウムフタロシアニンを取り上げ，それに塩化鉄またはヨウ素をドーブし，このドーパントの電子状態とその形態，及びドーパントと周囲との相互作用に着目して研究を行った。その手段として，メスバウアー効果（ガンマ線の無反跳共鳴吸収現象）を用いて，その電子状態および周囲との相互作用について，これまでにない有用な知見を得た。これによりドーピングによる電荷の授受とドーパントの形態，及びその物性との関連について明らかにすることに成功している。

まず， FeCl_3 をドーブしたポリチオフェンとポリ（3-オクチルチオフェン）のフィルムについては， ^{57}Fe -メスバウアー効果の測定を行い，ポリアセチレンと同様に両高分子中のドーパントがわずかに歪んだ正四面体構造をした FeCl_4^- として存在することを特定した。また，外部磁場をかけた測定により磁気分裂したスペクトルを観測し，両高分子で緩和周波数の異なる2種類の状態の存在が確認された。その緩和の速いものと遅いものは，それぞれ高分子の結晶化領域とアモルファス領域中にあるドーパントに対応することを示した。また，ポリ（3-オクチルチオフェン）における緩和はポリチオフェンよりかなり遅くなっていることも明らかになり，その緩和のメカニズムについてはドーパントスピンと高分子中のキャリアスピンの間の相互作用に起因する可能性を示唆する結果を得ている。

次に，ヨウ素をドーブしたポリチオフェン及びポリ（3-メチルチオフェン）フィルムについては，

^{129}I -メスバウアー効果の測定を行い、ヨウ素は直線状の五ヨウ化物イオン (I_5^-), 三ヨウ化物イオン (I_3^-), またはヨウ素分子 (I_2) として存在していることを確認した。ただ, I_5^- の電荷分布についてはポリアセチレン中のものと若干異なっていることが分かった。また, これらの存在比は, ヨウ素のドーピング方法やドーピング濃度によって異なり, ドーピング濃度の希薄なところでは I_3^- が主であるが, ドーピング濃度の増大につれて I_5^- と I_2 の割合が増加することを示した。またドーピング濃度の増大に伴うドーパントと高分子との電荷移動量の関係も明らかにし, ポリアセチレンで示す傾向とほぼ一致することを確認した。

また, ヨウ素をドーブしたフルオロアルミニウムフタロシアニンの反強磁性相についても ^{129}I -メスバウアー効果の測定を行い, ヨウ素が I_3^- の形でのみ存在することを示した。このヨウ素はこの物質が反強磁性を生じる際に磁氣的相互作用に関わっていないことも明らかにした。このことは反強磁性相の結晶構造を決定する上で重要な情報となる。

論文審査の結果の要旨

金属以外で金属伝導性を示す合成金属, とくに π 電子系が関与する伝導性低次元物質では, 電子受容体や電子供与体の添加(ドーピング)により電荷移動が起こり, その結果電気伝導性が著しく上昇するなどの物性の変化を生じる。その電気伝導性の発現は, 添加された物質(ドーパント)の種類や量によって大きく異なっており, このような伝導性低次元物質のドーピングによる物性の変化を理解する上で, ドーパントについての知見は重要で, 構造解析や各種分光法を用いた多くの研究が行われているが不明な点は多い。伝導性低次元物質の中でポリアセチレンやポリチオフェンなどの導電性高分子や, フタロシアニン錯体などの平面状配位子金属錯体はドーピングにより伝導性が上昇する顕著な例である。ポリアセチレンは縮退した基底状態を持つ導電性高分子としてその物性がよく調べられているが, ポリチオフェンなどの縮退のない基底状態を持つ導電性高分子は伝導機構も異なることが予想され, ドーパントの振舞いについてはよく知られていない。また, 近年フタロシアニン錯体の一種フルオロアルミニウムフタロシアニンにヨウ素をドーブした系で反強磁性相が見つかるなど, 伝導性以外の物性についても, そのドーパントとの関連が問題になっている。

申請者は, ポリチオフェンおよびその置換体, またフルオロアルミニウムフタロシアニンを取り上げ, それに塩化鉄またはヨウ素をドーブし, このドーパントの電子状態とその形態, 及びドーパントと周囲との相互作用に着目して研究を行った。その手段として, メスバウアー効果(ガンマ線の無反跳共鳴吸収現象)を用いて, その電子状態および周囲との相互作用について, これまでにない有用な知見を得た。これによりドーピングによる電荷の授受とドーパントの形態, 及びその物性との関連について明らかにしたことは極めて高く評価できる。

まず, FeCl_3 をドーブしたポリチオフェンとポリ(3-オクチルチオフェン)の ^{57}Fe -メスバウアー分光による研究では, ポリアセチレンと同様にドーパントがわずかに歪んだ正四面体構造をした FeCl_4^- として存在することを特定した。また, 外部磁場をかけることにより磁気緩和を示すスペクトルを得た。これを解析した結果, 両高分子で緩和周波数の異なる2種類の状態の存在を確認した。その緩和の速いものと

遅いものは、それぞれ高分子の結晶化領域とアモルファス領域中にあるドーパントに対応するものと解釈している。また、ポリ(3-オクチルチオフェン)における緩和はポリチオフェンよりかなり遅くなっていることも明らかになり、その緩和のメカニズムについてはドーパントスピンと高分子中のキャリアスピンの間の相互作用に起因する可能性を指摘している。

次に、ヨウ素をドーブしたポリチオフェン及びポリ(3-メチルチオフェン)の ^{129}I -メスバウアー分光による研究では、ヨウ素は直線状のポリヨウ素 I_5^- 、 I_3^- 、またはヨウ素分子 I_2 として存在していることを確認した。また、これらの存在比は、ヨウ素のドーピング方法やドーピング濃度によって異なり、ドーピング濃度の希薄なところでは I_3^- が主であるが、ドーピング濃度の増大につれて I_5^- と I_2 の割合が増加することを示した。ドーピング濃度と高分子との電荷移動量の関係も明らかになり、ポリアセチレンとほぼ同じ傾向を示すことを確認している。

また、ヨウ素をドーブしたフルオロアルミニウムフタロシアニンの反強磁性相についても ^{129}I -メスバウアー分光の研究を行い、ヨウ素が I_3^- の形でのみ存在することを示すと共に、このヨウ素はこの物質の磁氣的相互作用に直接関わっていないことも明らかにした。このことは反強磁性相の結晶構造を決定する上で重要な意義を持っている。

以上の結果は、電子受容体をドーブすることにより電気伝導性を発現する伝導性低次元物質の研究において新しい知見を与えると同時にメスバウアー分光法の応用においても新しい可能性を切り開くものである。

よって、本論文は博士(理学)の学位論文として価値あるものと認める。

なお、本論文及び参考論文に報告されている研究業績を中心とし、これに関連した研究分野について試問した結果、合格と認めた。